Versuche zur Strukturermittlung der Cardenolide F, H, I, T und U aus *Glossostelma carsoni* (N. E. Br.) Bullock

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

PETER STEPHAN REICHSTEIN

aus Zürich

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1968

1967

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0055

Versuche zur Strukturermittlung der Cardenolide F, H, I, T und U aus *Glossostelma carsoni* (N. E. Br.) Bullock

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

PETER STEPHAN REICHSTEIN

aus Zürich

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1968

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. T. REICHSTEIN und Dr. H. ERLENMEYER.

Basel, den 28. Februar 1967

Prof. Dr. H. HUBER
Dekan

Herrn PETER REICHSTEIN wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 28. Februar 1967 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 28. Februar 1967 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«*Die Glykoside der Wurzeln von Glossostelma carsoni (N. E. Br.) Bullock*»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für organische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta,
Volumen 50, Fasciculus septimus, 1967

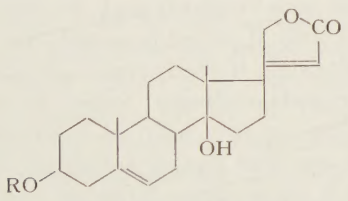
Versuche zur Strukturermittlung der Cardenolide F, H, I, T und U aus *Glossostelma carsoni* (N. E. Br.) Bullock

Glykoside und Aglykone 298. Mitteilung[2])

1. Einleitung. – In vorstehender Mitteilung [1] wurde die Isolierung kleiner Mengen einiger Cardenolide aus den Wurzeln von *Glossostelma carsoni* beschrieben, die nicht identifiziert werden konnten. Hier wird über die bisherigen Resultate der Strukturermittlung berichtet, die aber nicht abgeschlossen ist. In fast allen hier besprochenen Fällen handelt es sich vermutlich um O-Acetyl-cardenolide, doch konnte in keinem Falle die Struktur ermittelt werden.

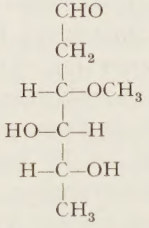
2. Besprechung der einzelnen Stoffe. – Im folgenden werden die Cardenolide F, H, I, T und U einzeln besprochen, und es wird versucht, einzelne Strukturmerkmale zu erfassen.

2.1. *Glykosid F.* Die Struktur konnte wegen Substanzmangels nicht eindeutig abgeklärt werden. Milde saure Hydrolyse [2] lieferte ein Genin, das nach PC und DC auf SiO_2-$AgNO_3$ mit Xysmalogenin (**1**) identisch war, sowie einen Zucker, der nach PC in zwei Systemen [3] dieselbe Laufstrecke zeigte wie Sarmentose (**3**). Danach sollte Xysmalogenin-β-D-sarmentosid (**2**) vorliegen. Das Massenspektrum (Fig. 1) würde recht gut auf diese Formel passen. Die Spitze des Molekel-Ions (*m/e* 516) ist zwar erwartungsgemäss sehr schwach, vgl. das Spektrum des analog gebauten Somalins [4], auch die Spitzen bei *m/e* 372, 354, 336 und 321 entsprechen sehr gut den analogen Spitzen im Spektrum des Xysmalogenins (Fig. 2). Auffallend ist nur, dass die Spitze



1 (R = H) Xysmalogenin
Smp. 230–248° [+19 Alk] [6]
Smp. 253–259° [+17 Me] [7]

2 (R = Sar) Xysmalogenin-β-D-sarmentosid (noch unbekannt]



3 D-Sarmentose
Smp. 78–79° [+15,8 W] [8]

Sar = β-D-Sarmentopyranosyl-Rest
Die Zahlen in langen eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht im angegebenen Lösungsmittel an (Alk = Äthanol, Me = Methanol, W = Wasser).

[2]) 297. Mitteilung: P. Reichstein *et al.*, vorstehende Mitteilung [1].

bei *m/e* 201 im Spektrum von Glykosid F sehr schwach ist[3]), während sie bei Xysmalogenin sehr stark hervortritt.

Nicht erklärlich mit Formel **2** ist das Verhalten von Glykosid F im PC (Fig. 1 und 2 bei [1]). Es läuft deutlich langsamer als Xysmalogenin (D) und viel langsamer als Madagascosid (Uzarigenin-β-D-sarmentosid) [5]. Es ist bekannt, dass in anderen Fällen die Glykoside mit Cymarose, Oleandrose und Sarmentose als Zucker rascher laufen als die zugehörigen Genine. Auch Madagascosid läuft dementsprechend rascher als Uzarigenin. Auch die Analyse stimmt nicht auf Xysmalogenin-β-D-sarmentosid ($C_{30}H_{44}O_7$); sie würde aber gut passen, wenn noch ein weiterer Zucker (z.B. 2-Desoxy-D-glucose) vorhanden wäre. Auch könnte damit die Laufstrecke im PC gut erklärt werden. Eine Wiederholung der milden sauren Hydrolyse musste aber wegen Materialmangels unterbleiben.

2.2. *Substanz H.* Dieser Stoff ist trotz starkem Unterschied im Smp.[4]) nach PC höchstwahrscheinlich identisch mit Subst. C aus *Glossostelma spathulatum* [9]. Die Struktur konnte wegen Materialmangels nicht abgeklärt werden. Die Analyse passte auf die Formel $C_{25}H_{36}O_7$ (448). Im UV.-Spektrum [1] ist nur das Maximum des Butenolidringes sichtbar, dessen Intensität auf das erwähnte Molekulargewicht 448 gut passen würde (gef. $\log\varepsilon = 4{,}18$); eine freie Aldehydgruppe ist nach diesem Spektrum nicht anwesend ($\log\varepsilon$ bei 300 nm = 1,22), auch keine zusätzliche Doppelbindung ($\log\varepsilon$ bei 195 nm = 3,75). Im IR.-Spektrum (in KBr, vgl. Fig. 8 bei [1]) ist im 2700-cm^{-1}-Gebiet (Aldehydgruppe) nur eine sehr schwache Zacke bei 2675–2680 cm^{-1} sichtbar. Hingegen findet sich im C=O-Gebiet neben den Banden des Butenolidringes (1771, 1739 und 1621 cm^{-1}) noch eine deutliche zusätzliche Bande bei 1710–1718 cm^{-1}, die an sich von einer Aldehyd- oder Keto-Gruppe stammen könnte, die wir aber wegen der erwähnten Abwesenheit einer entsprechenden Absorption im UV. einer mit H– verbrückten Acetylgruppe zuschreiben. Die starke Bande bei 1260 cm^{-1} entspricht dieser Acetylgruppe. – Das Massenspektrum (Fig. 3) spricht dafür, dass ein Mono-O-acetyl-Genin der Formel $C_{25}H_{34}O_6$ (430) oder $C_{25}H_{36}O_7$ (448) vorliegt, von denen nur die letztere mit den analytischen Daten übereinstimmt. Die Spitze der höchsten sichtbaren Massenzahl 412 wäre dann als *M*-36 zu deuten, über die versuchsweise Zuordnung weiterer Spitzen vgl. Figur. Wir geben zum Vergleich noch die Massenspektren von Corotoxigenin (Fig. 4) und Pachygenol (Fig. 5), wobei besonders das erstere teilweise recht ähnliche Spitzen aufweist. Falls Genin H die Formel $C_{25}H_{36}O_7$ besitzt, so könnte es auch in Form eines Aldehyd-hydrats vorliegen. Subst. H wurde durch Ac_2O in Pyridin bei 35° kaum verändert (nur ca. 10% nach 24 Std.), erst bei 100° trat völlige Umsetzung ein, doch konnten aus dem dunkel gefärbten Produkt, das im PC nur einen rascher wandernden Fleck ergab, keine Kristalle isoliert werden. Umgekehrt trat beim Stehen mit $KHCO_3$ in wässerigem Methanol [10] eine langsame Reaktion ein, wobei nach ca. 8 Tagen etwas (ca. 10–20%) stärker polares Material entstand. Wir vermuten, dass dabei Verseifung einer Acetoxylgruppe eingetreten ist,

[3]) In einem zweiten Spektrum[7]) zeigte dieselbe Substanz zwar die Spitze bei *m/e* 201 am stärksten von allen.

[4]) MAULI *et al.* [9] geben für Subst. C aus *Glossostelma spathulatum* den Smp. 220–229°; es wäre möglich, dass eine allotrope Modifikation vorliegt. Der Smp. der 2. Qual. wurde jetzt zu 217 bis 220° gefunden, die Mischprobe mit unserer Subst. H schmolz teilweise bei 217–220°, der Rest bei 275–279°.

doch kann Autoxydation einer Aldehydgruppe nicht völlig ausgeschlossen werden. Die schwere Acetylierbarkeit von Subst. H ist schwer verständlich. Dieser Stoff entsteht nämlich auch bei fermentativer Spaltung von Subst. U; es wäre daher zu erwarten, dass er in 3-Stellung eine freie HO-Gruppe besitzt.

2.3. *Substanz I.* Auch hier konnte die Struktur wegen Materialmangels nicht abgeklärt werden. Die Analyse passte am besten auf die Formel $C_{25}H_{34}O_8$ (462), wobei wiederum das Vorliegen eines Hydrats $C_{25}H_{32}O_7$ (444) + H_2O nicht ausgeschlossen werden kann. Das UV.-Spektrum in Alkohol [1] zeigte ein nahezu symmetrisches Maximum des Butenolidringes bei 216 nm ($\log\varepsilon = 4{,}16$, ber. auf 462), das für Abwesenheit einer zusätzlichen isolierten Doppelbindung spricht ($\log\varepsilon$ bei 195 nm = 3,79). Hingegen war im Gebiet von ca. 298 nm ein schwaches flaches Maximum ($\log\varepsilon$ = ca. 1,70) sichtbar, so dass die Anwesenheit einer Aldehyd- oder Keto-Gruppe durchaus möglich ist. Im IR.-Spektrum in KBr (Fig. 9 bei [1]) ist bei ca. 2745 cm^{-1} eine deutliche schwache Bande sichtbar, die von einer Aldehydgruppe herrühren könnte. Ferner war auch hier neben den Butenolidbanden (1771, 1738 und 1624 cm^{-1}) bei 1705 cm^{-1} noch eine sehr starke Carbonylbande sichtbar, die von einer solchen Aldehydgruppe herrühren könnte, vermutlich verstärkt durch verbrückte Acetoxylgruppe. Auch hier war bei ca. 1268 cm^{-1} eine starke Bande sichtbar, die wir einer solchen Acetoxylgruppe zuschreiben. Das Massenspektrum (Fig. 6) würde gut auf eine der zwei obengenannten Formeln passen. Es zeigt grosse Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Nigrescigenins ($C_{23}H_{32}O_7$ = 420, Fig. 5 bei [11]), so dass wir es nicht für ausgeschlossen halten, dass Genin I ein Mono-O-acetylderivat eines Isomeren von Nigrescigenin darstellt. Bei Behandlung von Substanz I mit Ac_2O/Py bei 35° während 4 Tagen trat im PC (System Be-Chf-(7:5)/Fmd) ein schneller laufender Fleck auf (ca. 50%), der die gleiche Laufstrecke wie Di-O-acetyl-nigrescigenin [11] zeigte. Im DC (System Essigester) war aber dieser schnellere Fleck deutlich von Di-O-acetyl-nigrescigenin verschieden. Es gelang bisher nicht, das O-Acetylderivat von I in Kristallen zu fassen. Ähnliche O-Acetylderivate von Cardenoliden, die aber nach Behandlung mit Py/Ac_2O bei 20° (2 Tage) unverändert zurückgewonnen wurden, sind früher in *Periploca nigrescens* [12] gefunden worden. Für die dort als E. Sche. 12 bezeichnete Substanz wurde die Formel $C_{25}H_{34}O_8$ (462,53), für E. Sche. 16 $C_{25}H_{34}O_7$ (446,52), $C_{27}H_{36}O_8$ (488,56) oder $C_{27}H_{38}O_8$ (490,58) vorgeschlagen. Diese beiden Stoffe waren aber mit keinem der hier besprochenen identisch (vgl. exp. Teil).

2.4. *Substanz T.* Dieser Stoff zeigt einen ähnlich hohen Smp. wie Subst. E_2 aus *Glossostelma spathulatum* [9], im PC (System To-Bu-(1:1)/W) läuft E_2 jedoch ein wenig schneller als T (relative Laufstrecke 1:1,28). Subst. T gab mit Xanthydrol-Reagens keine Färbung und liess sich auch mit Schneckenferment [13] nicht abbauen. Das UV.-Spektrum [1] zeigte das normale Maximum des Butenolidringes bei 217 nm (mit $\log\varepsilon = 4{,}17$, ber. auf $M = 464$); die relativ niedrige Absorption bei 195 nm ($\log\varepsilon = 3{,}77$, ber. auf $M = 464$) spricht für Abwesenheit einer zusätzlichen isolierten Doppelbindung. Hingegen waren noch zwei schwache Maxima bei 279 nm ($\log\varepsilon$ = 1,79) und ca. 330 nm ($\log\varepsilon = 1{,}59$, ber. auf $M = 464$) sichtbar, von denen das erstere von einer Ketogruppe herrühren könnte oder von einer Spur einer stark absorbierenden Verunreinigung. Im IR.-Spektrum (Fig. 10 bei [1]) ist von den drei Butenolidbanden die mittlere bei 1731 cm^{-1} besonders stark und breit, sie dürfte der Überlagerung mit einer Acetoxylbande entsprechen. Auch bei 1258 cm^{-1} ist wieder eine starke

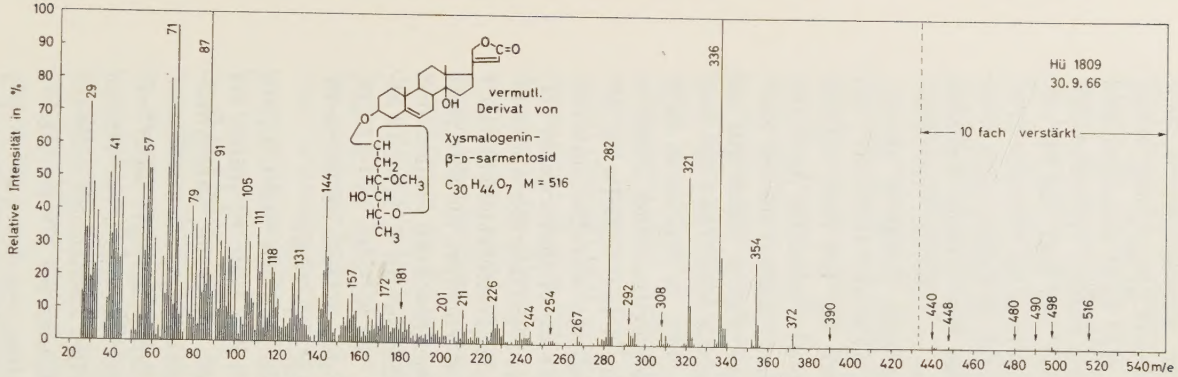
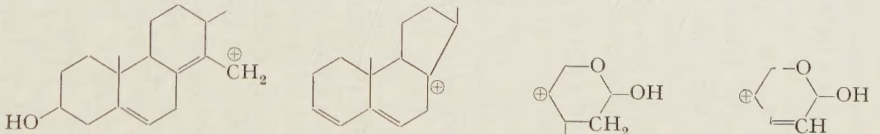


Fig. 1. *Massenspektrum von Glykosid F (Präp. PR-8). Smp. 147–154°* [5])[6])

Versuchsweise Zuordnung sowie Zusammensetzung vermessener Spitzen: 516 = Xysmalogenin-β-D-sarmentosyl-Rest ($C_{30}H_{44}O_7$); 498 = 516 – H_2O; 490 = $C_{28}H_{42}O_7$ = 516 – C_2H_2; 480 = 498 – H_2O; 446 = $C_{26}H_{38}O_6$, evtl. 490 – 44 (CH_3CHO); 417 = $C_{25}H_{37}O_5$; 391 = $C_{23}H_{35}O_5$; 390 = $C_{23}H_{34}O_5$; 389 = $C_{23}H_{33}O_5$; 388 = $C_{23}H_{32}O_5$; 373 = $C_{23}H_{33}O_4$; 372 = Xysmalogenin; 357 = $C_{23}H_{33}O_3$ und $C_{22}H_{29}O_4$ (*sw*); 355 = $C_{23}H_{31}O_3$; 354 = 372 – H_2O; 339 = $C_{23}H_{31}O_2$ und $C_{22}H_{27}O_3$; 337 = $C_{23}H_{29}O_2$; 336 = 372 – 2 H_2O; 321 = $C_{22}H_{25}O_2$, entspr. 336 – CH_3 (metastabiles Ion, gef.: 307, ber.: 306,6); 282 = $C_{19}H_{22}O_2$ und $C_{16}H_{10}O_5$; 244 = $C_{17}H_{24}O$ (*st*), vermutl. **4** (vgl. SPITELLER [15]) sowie $C_{16}H_{20}O_2$ (*sw*) und $C_{15}H_{16}O_3$ (*sw*); 229 = $C_{16}H_{21}O$ (*st*) = 244 – CH_3 und $C_{15}H_{17}O_2$ (*m*); 226 = $C_{17}H_{22}$ (*st*) = 244 – H_2O und $C_{16}H_{18}O$ (*sw*), $C_{12}H_{18}O_4$ (*sw*), $C_{15}H_{14}O_2$ (*sw*) sowie eine weitere starke Komponente mit *m/e* = 226,07415, für die wir keine passende Formel finden; 219 = $C_{15}H_{23}O$ (*st*) und $C_{14}H_{19}O_2$ (*sw*) und $C_{13}H_{15}O_3$ (*m*); 217 = $C_{15}H_{21}O$ und $C_{14}H_{17}O_2$; 213 = $C_{16}H_{21}$, $C_{15}H_{17}O$ und $C_{14}H_{13}O_2$; 211 = $C_{16}H_{19}$ (*m*) und $C_{15}H_{15}O$ (*sw*); 205 = $C_{14}H_{21}O$ (*m*), $C_{13}H_{17}O_2$ (*sw*) und $C_{12}H_{13}O_3$ (*m*); 201 = $C_{15}H_{21}$ (*st*), vermutl. **5** (vgl. SPITELLER [15]), und $C_{14}H_{17}O$ (*sw*) sowie $C_{13}H_{13}O_2$ (*sw*); 179 = $C_{12}H_{19}O$ (*sw*), $C_{11}H_{15}O_2$ (*sw*) und $C_{10}H_{11}O_3$ (*st*); 178 = $C_{12}H_{18}O$, $C_{11}H_{14}O_2$ und $C_{10}H_{10}O_3$; 175 = $C_{13}H_{19}$ (*st*), $C_{12}H_{15}O$ (*m*) und $C_{11}H_{11}O_2$ (*m*); 165 = $C_{11}H_{17}O$ (*m*), $C_{10}H_{13}O_2$ (*m*) und $C_9H_9O_3$ (*m*); 160 = $C_{12}H_{16}$ (*st*) und $C_{11}H_{12}O$ (*m*); 149 = $C_{11}H_{17}$ (*st*), $C_{10}H_{13}O$ (*m*), $C_9H_9O_2$ (*sw*) und $C_8H_5O_3$ (*sw*); 145 = $C_{11}H_{13}$ (*st*), $C_7H_{13}O_3$ (*st*, vermutl. **6** aus Zuckerrest) und $C_{10}H_9O$; 144 = $C_{11}H_{12}$ (*st*), $C_7H_{12}O_3$ (*st*) und $C_{10}H_8O$; 113 = $C_6H_9O_2$ (vermutl. **7** aus Zuckerrest); 112 = $C_7H_{12}O$ (*m*) und $C_6H_8O_2$ (*st*); 109 = C_8H_{13} (*st*), C_7H_9O (*st*) und $C_6H_5O_2$ (*sw*); 107 = C_8H_{11} (*st*) und C_7H_7O (*m*); 105 = C_8H_9 (*st*) und C_7H_5O (*sw*); 100 = $C_6H_{12}O$ und $C_5H_8O_2$; 87 = $C_4H_7O_2$ (aus Zuckerrest); 74 = $C_3H_6O_2$.



4 *m/e* 244 **5** *m/e* 201 **6** **7**

[5]) Wir danken Herrn Dr. H. HÜRZELER, Physiklabor der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieses Spektrums. Es wurde mit einem ATLAS-Massenspektrometer Modell CH4, ausgerüstet mit Ofenionenquelle TO4 und SEV-Auffänger, bei 70 eV aufgenommen.

[6]) Ein weiteres Spektrum derselben Substanz wurde von Herrn Dr. H. LICHTI, SANDOZ AG, Basel, auf einem hochauflösenden CEC Massenspektrometer 21-110 B aufgenommen, wofür wir ihm bestens danken. Dieses Spektrum unterschied sich vom hier abgebildeten in der rel. Intensität einiger Spitzen. Die stärkste Spitze erschien hier bei *m/e* 201. Die oben angegebenen Summenformeln wurden durch genaue Ausmessung dieses Spektrums ermittelt. Bei Multipletten werden die relativen Intensitäten wie folgt bezeichnet: *st* = stark, *m* = mittel (ca. 10 [illegible] 100-mal schwächer als die stärkste Komponente)

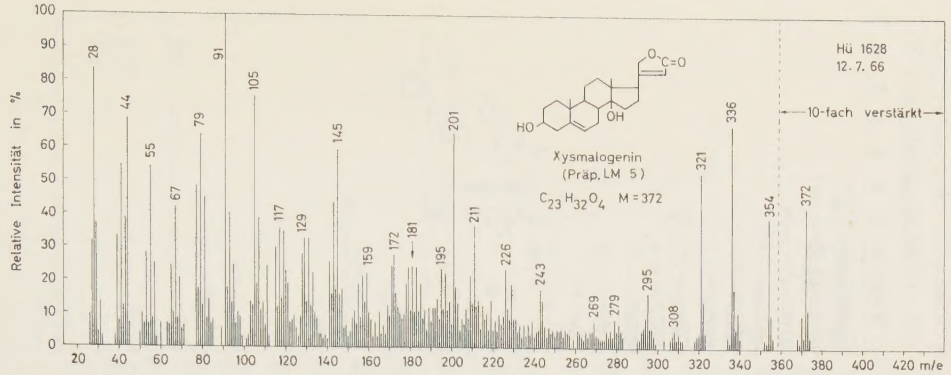


Fig. 2. *Massenspektrum von Xysmalogenin (Präp. LM-5)* $C_{23}H_{32}O_4$ *(M = 372), Smp. 247–249°* [5])
Versuchsweise Zuordnung: 372 = M; 354 = $M - H_2O$; 339 = $354 - CH_3$; 336 = $354 - H_2O$ (metastabiles Ion m^*: ber. 318,9, gef. 320); 321 = $336 - CH_3$ (m^*: ber. 306,6, gef. 307); 244 = $C_{17}H_{24}O$?, verm. **4**; 229 = $244 - CH_3$; 226 = $244 - H_2O$; 211 = $226 - CH_3$; 201 = $C_{15}H_{21}$, verm. **5**.

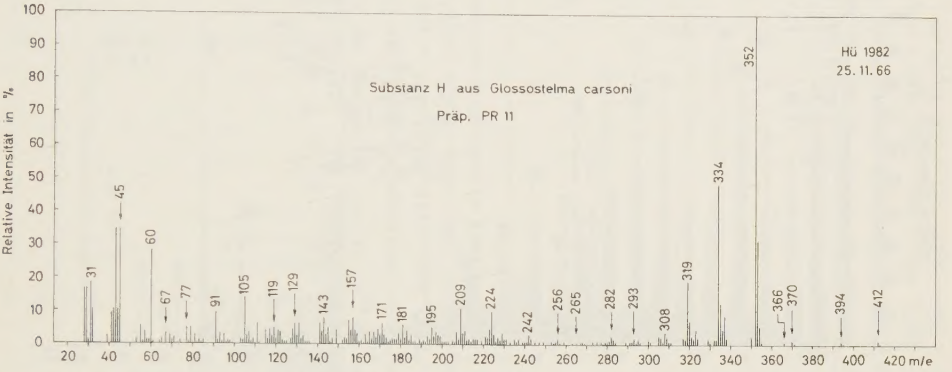


Fig. 3. *Massenspektrum von Substanz H aus* Glossostelma carsoni *(Präp. PR-11), Smp. 280–288°* [5])
Versuchsweise Zuordnung: 412 = $C_{25}H_{32}O_5$? = $M - H_2O$ oder $M - 2\ H_2O$; 394 = $412 - H_2O$; 352 = 412 – AcOH (extrem leichte Abspaltung von Essigsäure); 337 = $352 - CH_3$; 334 = $352 - H_2O$ (m^*: gef. 317, ber. 316,9); 319 = $334 - CH_3$ (m^*: gef. 305,5, ber. 304,7); 60 = AcOH[7]); 43 = wenigstens teilweise CH_3CO[7]).

Bande sichtbar, die wir einer solchen Acetoxygruppe zuordnen. – Das Massenspektrum (Fig. 7) würde gut auf die Bruttoformeln $C_{25}H_{36}O_8$ (464) oder $C_{27}H_{38}O_9$ (506) passen, von denen aber nur die erstere ungefähr mit der Verbrennungsanalyse vereinbar ist. Bei Substanz T liegt somit offenbar das Mono-O-acetylderivat eines Genins $C_{23}H_{34}O_7$ (422) vor. Wegen Substanzmangels mussten weitere Untersuchungen unterbleiben.

[7]) Normalerweise treten bei Cardenoliden im unteren Massenbereich (< 150) eine Reihe verschiedener, charakteristischer Bruchstücke auf, die aber für die Strukturermittlung fast wertlos sind. Hierzu gehören z. B. 145, 131, 117, 111, 105, 91, 79, 67, 55, 41, die mit unterschiedlicher Intensität fast immer anzutreffen sind. Bei *m/e* 60 ist aber nur sehr selten eine kleine Spitze anzutreffen und bei 43 oft nur eine solche mittlerer Intensität sichtbar. Falls also starke Spitzen bei 60 und bei 43 auftreten, darf auf eine Acetoxygruppe geschlossen werden. Sehr deutlich ist dies z. B. durch Vergleich der Massenspektren von Alloglaucotoxigenin und von Di-O-acetyl-alloglaucotoxigenin (Fig. 12 und 13 bei [16]) zu erkennen.

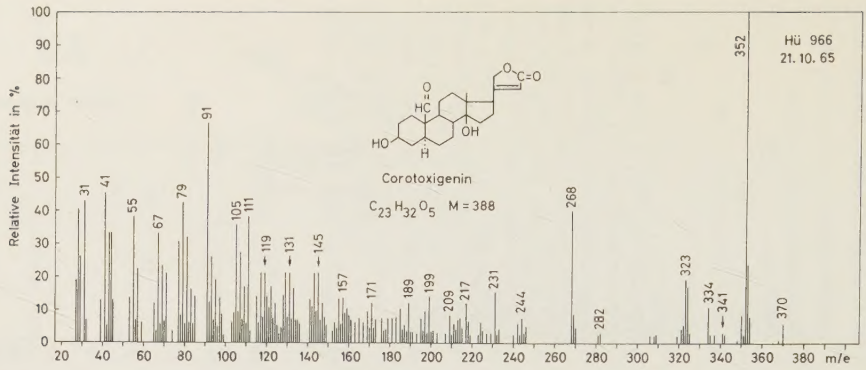


Fig. 4. *Massenspektrum von Corotoxigenin* $C_{23}H_{32}O_5$ (*M = 388*), *Smp. 212°* [5])

Versuchsweise Zuordnung: 370 = $M - H_2O$; 352 = $M - 2\ H_2O$; 334 = $352 - H_2O$ (metastabiles Ion *m**: ber. 316,9, gef. 317); 324 = $352 - CO$; 323 = $352 - CHO$; 268 = nicht zuzuordnen [8]).

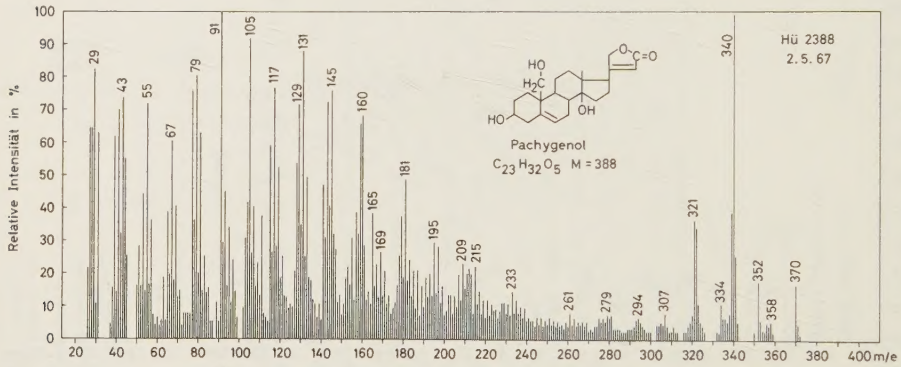


Fig. 5. *Massenspektrum von Pachygenol* (*Präp. HPU-25*) $C_{23}H_{32}O_5$ (*M = 388*), *Smp. 220–226°* [5])

Versuchsweise Zuordnung: 370 = $M - H_2O$; 358 = $M - CH_2O$ (30); 352 = $370 - H_2O$; 340 = $370 - CH_2O$; 334 = $352 - H_2O$; 322 = $352 - CH_2O$; 321 = $352 - CH_2OH$.

2.5. *Glykosid U.* Dieser Stoff gab mit Xanthydrol-Reagens [14] keine Färbung. liess sich aber mit Schneckenferment [13] abbauen. Das dabei entstehende Produkt war nach PC identisch mit Subst. H [9]). Wir vermuten daher, dass es sich bei Glykosid U um das β-D-Glucosid von Genin H handelt.

3. Schlussfolgerungen. – Alle 5 hier besprochenen Stoffe lagen nur in kleinen Mengen vor, und es war in keinem Falle möglich, die Struktur eindeutig abzuklären. Bei den Glykosiden F und U konnten nach saurer bzw. enzymatischer Hydrolyse wenigstens einige Bruchstücke identifiziert werden. Weitere Schlussfolgerungen beruhen vor allem auf physikalischen Daten. Die Substanzen H, I und T stellen vermutlich acetylierte Cardenolid-Genine dar. Acetoxylgruppen wurden in Cardenoliden

[8]) Eine Spitze bei gleichem *m/e*-Wert findet sich auch bei Alloglaucotoxigenin [16], wenn auch mit wesentlich kleinerer Intensität.

[9]) Ein Versuch (mit 3 mg Subst. U), dieses Genin präparativ zu isolieren, lieferte bisher nur amorphes Material.

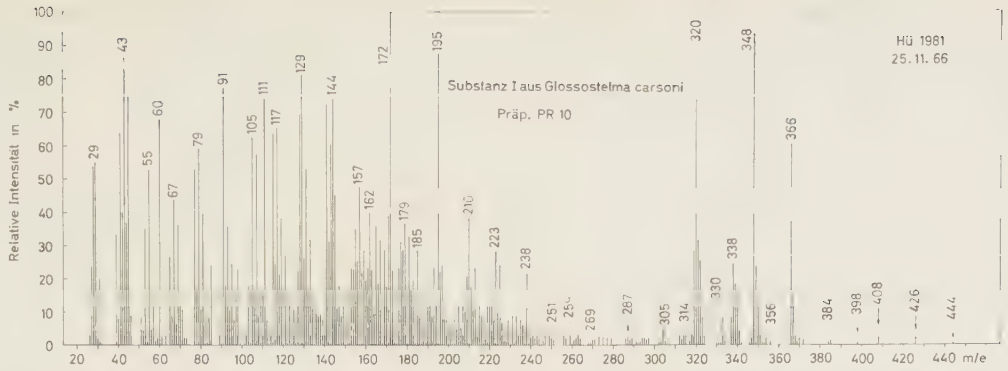


Fig. 6. *Massenspektrum von Substanz I aus* Glossostelma carsoni (*Präp. PR-10*), *Smp. 248–255°* [5])

Versuchsweise Zuordnung: 444 = $C_{25}H_{32}O_7$? = M oder $M-H_2O$; 426 = $444-H_2O$; 408 = $426-H_2O$; 398 = $426-28$ (CO oder C_2H_4); 384 = $444-AcOH$; 366 = $444-H_2O-AcOH$; 348 = $444-2\,H_2O-AcOH$; 338 = $444-H_2O-AcOH-28$; 330 = $444-3\,H_2O-AcOH$; 320 = $444-2\,H_2O-AcOH-28$; 60 = AcOH [7]); 43 = wenigstens teilweise CH_3CO [7]).

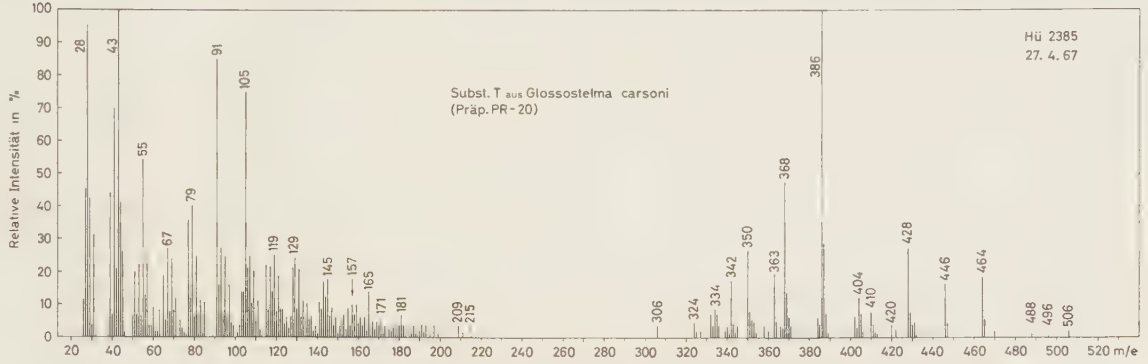


Fig. 7. *Massenspektrum von Substanz T aus* Glossostelma carsoni (*Präp. PR-20*), *Smp. 275–280°* [5])

Versuchsweise Zuordnung: 464 = M ($C_{25}H_{36}O_8$); 446 = $M-H_2O$; 431 = $446-CH_3$; 428 = $446-H_2O$; 410 = $428-H_2O$; 404 = $464-AcOH$; 386 = $404-H_2O$, resp. $446-AcOH$; 368 = $386-H_2O$; 350 = $368-H_2O$; 332 = $350-H_2O$; 60 = AcOH [7]); 43 = wenigstens teilweise CH_3CO [7]).

bisher meistens in 16β-Stellung angetroffen [17]. Die Farbreaktionen der Stoffe H, I und T sprechen dafür, dass sie keine solche 16β-Acetoxylgruppe tragen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Abkürzungen siehe vorstehende Mitteilung [1].

Milde saure Hydrolyse von Glykosid F. 4 mg Glykosid F wurden mild-sauer hydrolysiert und gaben 3,4 mg Genin und 0,3 mg Zucker. Das Genin war nach PC und DC ($SiO_2 - AgNO_3$) mit Xysmalogenin identisch. Beim Zucker handelt es sich nach PC um Sarmentose.

Milde alkalische Hydrolyse von Substanz H [10]. 2 mg Subst. H wurden in 0,2 ml Me gelöst und eine Lösung von 2 mg $KHCO_3$ in 0,08 ml W zugegeben. Eine Hälfte der Lösung wurde 5 Tage, die andere 10 Tage eingeschmolzen stehengelassen. Nach 5 Tagen war im PC (System von Fig. 2 bei [1] neben dem Fleck H des Ausgangsmaterials (Rf = 0,54), ein Fleck mit Rf = 0,17 sichtbar. Nach 10 Tagen war H nur schwach, der zweite Fleck sehr stark.

Acetylierung von Substanz H. 8 mg Substanz H wurden in 0,1 ml Py bei 70° gelöst und nach Zugabe von 0,08 ml Ac_2O 16 Std. bei 35° stehengelassen. Das PC zeigte, dass die Acetylierung nur zu ca. 10% erfolgt war. Das Gemisch wurde darauf nochmals 16 Std. auf 100° erwärmt. Das Reaktionsgemisch war dann dunkelbraun, zeigte aber keine Ausgangssubstanz mehr. Nach Reinigung an SiO_2 wurden 3 mg acetylierte Substanz H erhalten, die jedoch nicht kristallisierte. Im PC (System von Fig. 1 bei [1]) zeigte Substanz H Rf = 0,14 und das Reaktionsprodukt Rf = 0,79.

Enzymatische Hydrolyse von Glykosid U. 3 mg Substanz U wurden in wenig W gelöst, mit 0,1 ml flüssigem Fermentpräparat[10]) versetzt und 1 Tag bei 35° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 1 mg Genin, das im PC (Chf/Fmd) gleiche Laufstrecke wie Genin H zeigte, aber bisher nicht kristallisierte.

Vergleich von Substanz I mit bekannten Substanzen im PC und DC

	PC-System Be-Chf-(7:5)/Fmd Rf-Werte	DC-System Eg Rf-Werte
Substanz I	0,03	0,11
O-Acetyl-I	0,59	0,21
Di-O-acetyl-nigrescigenin [11]	0,59	0,34
E. Sche. 12 [12]	0,17	–
E. Sche. 16 [12]	0,23	–

Acetylierung von Substanz I. 2,9 mg Substanz I (Kristalle 2. Qual.) wurden mit 0,1 ml Py und 0,08 ml Ac_2O versetzt und bei 35° stehengelassen. Die Acetylierung verlief sehr langsam, denn nach 1 Tag waren ca. 25%, nach 4 Tagen ca. 50% und nach 8 Tagen ca. 70% umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an SiO_2 mit Eg konnte 1 mg reines O-Acetylderivat erhalten werden, das bisher nicht kristallisierte.

SUMMARY

Physical data and a few chemical reactions have been used to try to elucidate some of the structural features of a few cardenolides which are present in small quantities in the roots of *Glossostelma carsoni* (N.E.Br.) Bullock. The glycoside F is probably a derivative of xysmalogenin-β-D-sarmentoside, whereas fermentative degradation of glycoside U yielded the genin H which was identified through paper chromatography. The genins H, I and T are possibly O-acetyl-cardenolides which, however, do not correspond to any known compounds.

[10]) Flüssiges Fermentpräparat aus dem Hepatopankreassaft der Weinbergschnecke (*Helix pomatia*) [13], bezogen von der Firma C.F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] P. Reichstein, H. Kaufmann, W. Stöcklin & T. Reichstein, Helv. *50*, 2114 (1967).
[2] S. Rangaswami & T. Reichstein, Helv. *32*, 939 (1949).
[3] O. Renkonen & O. Schindler, Helv. *39*, 1490 (1956).
[4] M. v. Ardenne, R. Tümmler, Ek. Weiss & T. Reichstein, Helv. *47*, 1032 (1964).
[5] J. H. Russel, O. Schindler & T. Reichstein, Helv. *44*, 1293, 1315 (1961).
[6] R. Tschesche & K.-H. Brathge, Chem. Ber. *85*, 1042 (1952).
[7] J. Polonia, H. Kuritzkes, Herb. Jäger & T. Reichstein, Helv. *42*, 1437 (1959).
[8] W. A. Jacobs & M. Heidelberger, J. biol. Chemistry *81*, 765 (1929); W. A. Jacobs & N. M. Bigelow, *ibid.* *96*, 355 (1932); H. Hauenstein & T. Reichstein, Helv. *33*, 446 (1950).
[9] R. Mauli, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. *40*, 305 (1957).
[10] T. Reichstein & J. v. Euw, Helv. *21*, 1181 (1938).
[11] R. Brandt, H. Kaufmann & T. Reichstein, Helv. *49*, 1844 (1966).
[12] E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. *37*, 1004 (1954).
[13] H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. *34*, 68 (1951)
[14] M. Pesez, Ann. pharmaceut. franç. *10*, 104 (1952); vgl. auch R. Tschesche, G. Grimmer & F. Seehofer, Chem. Ber. *86*, 1235 (1953).
[15] G. Spiteller, Z. analyt. Chem. *197*, 1 (1963).
[16] R. Brandt, W. Stöcklin & T. Reichstein, Helv. *49*, 1662 (1966).
[17] T. Reichstein, Naturwissenschaften *54*, 53 (1967).

Curriculum vitae

Ich, Peter Stephan Reichstein von Zürich, wohnhaft in Birsfelden BL, wurde am 4. Dezember 1934, als Sohn des Ignaz Alexander, Dr. phil. Chemiker von Zürich, wohnhaft in Birsfelden BL, und der Edith geb. Michaelis, in Zürich geboren. 1941–48 besuchte ich Primarschulen in Zürich und Montreux. 1949–53 besuchte ich das Realgymnasium (4.–7. Klasse). Dann absolvierte ich ein Praktikum für Textilveredlung bei der Fa. Köchlin-Baumgartner & Co. in Lörrach, dazwischen wurde ich 1954 in die RS und gleich anschliessend in die UO eingezogen. 1955–56 besuchte ich die Textilfachschule in St. Gallen, die ich mit dem Diplom abschloss.

1956 begann ich am Institut Tschulok in Zürich mit der Vorbereitung auf die Eidg. Maturität Typ. B, die ich im Herbst 1957 bestand. Es folgte die Immatrikulation an der Abt. IV (Chemie) der ETH. Nach Absolvierung des Normalstudienplanes, schloss ich im Frühjahr 1964 mit dem Ingenieur-Chemiker-Diplom ab. Gleich anschliessend immatrikulierte ich mich zur Dissertation an der Universität Basel bei Prof. Dr. T. Reichstein, die ich im Frühjahr 1967 abschloss.

Bei den folgenden Herren Professoren habe ich Vorlesungen und Praktika besucht; ich danke ihnen herzlich für das mir dabei übermittelte Wissen: D. Arigoni, K. Bucher, J. Büchi, A. Eschenmoser, P. Grassmann, C. Grob, H. Günthard, A. Guyer, E. Hardegger, H. Hopff, A. Huber, O. Jeger, F. Laves, V. Prelog, T. Reichstein, P. Scherrer, G. Schwarzenbach, E. Specker, Ch. Tamm, G. Trümpler, H. Zollinger.